

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

9312251

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 2141577 A2 900530 <No. of Patents: 002>

FORMATION OF DEPOSITED FILM (English)

Patent Assignee: CANON KK

Author (Inventor): KANAI MASAHIRO; YAMAGAMI ATSUSHI

IPC: \*C23C-016/50;

CA Abstract No: 113(20)182172Q

JAPIO Reference No: 140382C000166

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
<b>JP 2141577</b>	A2	900530	JP 88294739	A	881124 (BASIC)
US 5178905	A	930112	US 882238	A	920508

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 88294739 A 881124

US 744820 B1 910812

US 439539 B1 891121

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03166077     \*\*Image available\*\*

FORMATION OF DEPOSITED FILM

PUB. NO.:     02-141577 [JP 2141577 A]

PUBLISHED:     May 30, 1990 (19900530)

INVENTOR(s):   KANAI MASAHIRO

                 YAMAGAMI ATSUSHI

APPLICANT(s): CANON INC [000100] (A Japanese Company or Corporation), JP  
                 (Japan)

APPL. NO.:     63-294739 [JP 88294739]

FILED:           November 24, 1988 (19881124)

INTL CLASS:     [5] C23C-016/50

JAPIO CLASS:   12.6 (METALS -- Surface Treatment); 29.4 (PRECISION  
                 INSTRUMENTS -- Business Machines); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid  
                 State Components)

JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass  
                 Conductors)

JOURNAL:        Section: C, Section No. 749, Vol. 14, No. 382, Pg. 166,  
                 August 17, 1990 (19900817)

**ABSTRACT**

**PURPOSE:** To prevent deposited films consisting of group IV elements from being subjected to a plasma damage by specifying the spacing between sheet shaped plasma and a substrate surface, supplying the precursor gas of the group IV elements into a film forming chamber and discharging the exhaust gas thereof from the direction perpendicular to the substrate at the time of forming various kinds of the deposited films onto the substrate surface by utilizing plasma.

**CONSTITUTION:** The substrate 108 consisting of glass, etc., is placed in a vacuum film forming chamber 100 and is heated by a heater 110. Gaseous H(sub 2) 107 is supplied into a plasma generating chamber 101 and microwaves are introduced through a quartz window 102 by a waveguide 103 into the plasma generating chamber 101 to generate H(sub 2) plasma. This H(sub 2) plasma is ejected in the form of the sheet-shaped plasma 121 by a magnet 105 from an ejection port 104 horizontally into the film forming chamber 1 at about 5 to 30mm spacing from the substrate 108. Gaseous SiF(sub 4) 118 which is a raw material is simultaneously released as a precursor from a ring 115 by a stimulating energy generator 117. The exhaust gas is discharged by a discharge pipe 119 in the direction perpendicular to the sheet-shaped plasma 121 and the substrate 108. The direct exposure of the deposited film surface of the substrate 108 to the plasma is obviated and the deposited film free from the plasma damage is formed.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-141577

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月30日

C 23 C 16/50

8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑮ 発明の名称 堆積膜形成方法

⑯ 特 願 昭63-294739

⑰ 出 願 昭63(1988)11月24日

⑱ 発 明 者 金 井 正 博 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑲ 発 明 者 山 上 敦 士 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
㉑ 代 理 人 弁理士 荻上 豊規

明 細 書

1. 発明の名称

堆積膜形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 実質的に真空排気可能な成膜空間内にあって、シート状に引き出される水素ガスプラズマと平行して基体を設け、該シート状に引き出される水素ガスプラズマの前記基体側境界面と、前記基体の前記水素ガスプラズマに面した表面との間隔(L)を5乃至50mmとし、前記成膜空間とは別に設けた活性化空間において生成された堆積膜形成用の周期律表第IV族元素を主構成元素とする前駆体を実質的に前記間隔(L)内に設けられたガス導入孔を通じて導入し、成膜空間内の圧力を0.1乃至50mTorrとし、前記成膜空間内に導入された原料ガスの排気方向をシート状に引き出された水素ガスプラズマ及び基体に対して垂直とすることを特徴とする堆積膜形成方法。

(2) 前記水素ガスプラズマは、水素ガス又はヘリ

ウム、アルゴン、ネオン、キセノンのうち少なくとも一種のガスにより希釈された水素ガスにより形成されることを特徴とする請求項(1)に記載の堆積膜形成方法。

(3) 前記前駆体は、Si、Ge、Cのうち少なくとも一種の元素のハロゲン化物、もしくはハロゲン化水素化物より生成されることを特徴とする請求項(1)に記載の堆積膜形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

本発明は、シート状に引き出されたプラズマを利用した堆積膜の形成方法に関する。より詳しくは本発明は、とりわけ機能性膜、殊に半導体デバイス、光起電力素子、薄膜半導体素子、電子写真用の感光デバイス、画像入力用のラインセンサー、撮像デバイスなどに用いられる周期律表第IV族元素より構成される非晶質乃至は結晶質の堆積膜を形成するのに好適な方法に関する。

(従来技術の説明)

例えばアモルファスシリコン膜の形成には、真

空蒸法、プラズマCVD法、CVD法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、光CVD法などが試みられており、一般的には、プラズマCVD法が広く用いられ、企業化されている。

而作ら、これらプラズマを使用した堆積膜形成方法によって得られる堆積膜は、堆積時に基体表面がプラズマにさらされることにより悪影響を受け、より高品質、高特性のデバイス作製に用いようとする場合には堆積膜形成時のプラズマダメージを極力防止することが重要である。

このために種々の方法が検討され、提案されている。例えば、特開昭60-41047号公報では堆積空間内に分解空間にて生成される前駆体及び活性種を夫々別々に導入することによって、基板上にプラズマを生成させないで堆積膜を形成する方法「HR-CVD法」が開示されている。

しかし、このHR-CVD法においては、活性種としての水素ラジカルが堆積膜の形成に関し、その膜質及び均一性の制御に重要な役割を持って

いて、大面積にしかも均一且つ多量に水素ラジカルを供給し得る手段が必要となっていた。

一方、シートプラズマに関する公知文献として、開昭59-88820号公報では、V族成分元素を含んだシートプラズマを形成する手段及び該シートプラズマを通過して他方の成分元素の分子線を基板へ注入する手段とを有した化合物半導体薄膜製造装置が開示され、特開昭61-119676号公報では生成すべき薄膜の成分元素を含む化学的に活性なガス又は蒸気によって形成されたシートプラズマを発生する装置と、基板に垂直にレーザー光をビーム状に導入する装置とを有する成膜装置が開示されている。シートプラズマは基体近傍に、しかも基体にプラズマを接触させることなく基体近傍に局在化できる手段であるが、前述した文献においてはいずれも形成される薄膜の成分元素を含むガスのシートプラズマを用いているため、シートプラズマ形成装置内もしくは成膜室内の基体以外の器壁等に薄膜の成分元素が堆積してしまい、原料ガスの利用効率が悪く、

3

また、安定してシートプラズマを形成させることは困難であった。

(発明の目的)

本発明は、上述した従来の堆積膜形成法をさらに改良する堆積膜形成法を提供することを目的とするものである。

すなわち、本発明の主たる目的は、堆積膜の形成時において、基体表面がプラズマに直接さらされることがなく、形成される膜の膜質向上を図りながら、所望の堆積膜を効率よく、安定して再現性良く得るのに適した堆積膜形成方法を提供することにある。

(発明の構成・効果)

本発明者らは、前述のごとき従来の堆積膜形成方法における問題点を解決し、本発明の目的を達成すべく鋭意研究を重ね、後述のごとき実験を行ったところ、従来の堆積膜形成方法における諸問題は、シート状水素ガスプラズマの基体側境界面と基体表面との間隔を5mm乃至50mm、成膜空間内の圧力を0.1乃至5mTorrとし、原料ガスの

排気方向を水素ガスプラズマ及び基体に対して垂直とすることにより解決できる知見を得た。

本発明は該知見に基づいて完成せしめたものであり、その骨子とするところは、つぎのとおりである。

即ち、実質的に真空排気可能な成膜空間内に、シート状に引き出された水素ガスプラズマと平行して基体を設け、該シート状に引き出される水素ガスプラズマの前記基体側境界面と、前記基体の前記水素ガスプラズマに面した表面との間隔(L)を5乃至50mmとし、前記成膜空間とは別に設けた活性化空間において生成された堆積膜形成用の周期律表第IV族元素を主構成元素とする前駆体を実質的に前記間隔(L)内に設けられたガス導入孔を通じて導入し、成膜空間内の圧力を0.1乃至100mTorrとし、前記成膜空間内に導入された原料ガスの排気方向をシート状に引き出された水素ガスプラズマ及び基体に対して垂直とすることを特徴とするものである。

前記水素ガスプラズマは、水素ガス又はヘリウ

6

5

ム、アルゴン、ネオン、キセノンのうち少なくとも一種のガスにより希釈された水素ガスにより形成され、そして、前記前駆体は、Si, Ge, Cのうち少なくとも一種の元素のハロゲン化物、もしくはハロゲン化水素化物より生成される。

本発明による堆積膜形成方法によれば、堆積膜の形成されるべき基体表面より5乃至50mmの位置に局在化されたシート状水素ガスプラズマより、基体側へ拡散する水素ラジカルと、活性化空間より導入されたSi, Ge, Cのうち少なくとも一種の元素のハロゲン化物、もしくはハロゲン化水素化物より生成される前駆体とが相互作用をすることによりSi, Ge, C, Si-Ge, Si-C等を構成成分とする堆積膜が形成される。

尚、本発明での「前駆体」とは形成される堆積膜の原料に成り得るものを言う。

また、シート状プラズマあるいはシート状に引き出されたプラズマとは、その厚さに比し、引き出し方向に直交する方向に十分な広がりを持つ薄い板状の形状をいう。

7

プラズマ発生室101の外側には、プラズマ発生室内で発生したプラズマをプラズマ噴出口104から成膜室100へと引き出すためのプラズマ輸送用磁石106が設けられている。このプラズマ輸送用磁石106は、その両極がプラズマの引き出し方向に位置するように設置されているもので、電磁石であっても永久磁石であってもよい。

プラズマ噴出口104部分には、一対のシート状プラズマ形成用磁石105が相対向して平行に設けられている。このシート状プラズマ形成用磁石105は、その両極がプラズマの引き出し方向と直交する方向に位置するように設置されているもので、電磁石であっても永久磁石であってもよい。

シート状プラズマ121と、該シート状プラズマ121に平行に支持された基体108との間には、前駆体導入用リング115が設けられており、この前駆体導入用リング115には、前駆体の放出孔が4乃至16個開けられている。116、116'は前駆体発生用の活性化室であり、必要に応じて片方のみ、もしくは両者が同時に用いら

以下、本発明者の行った実験及び本発明の方法を実施するのに適した装置について記載する。

第1図は本発明の堆積膜形成方法を実施するのに適した堆積膜形成装置の典型的一例を模式的に示す図である。

図中、100は成膜室であり、成膜室100には真空計114が設けられている。また成膜室100はプラズマ発生室101と、プラズマ噴出口104を介して連通して設けられている。

プラズマ発生室101には、例えば石英、アルミナ等のマイクロ波を透過させ得る材料で形成された窓部材102が設けられている。この窓部材102には導波管103が連結されていて、導波管103によって運かれて来るマイクロ波を、窓部材102を介してプラズマ発生室101内へ投入できるようになっている。

窓部材102の近くには、ガスボンベ(図示せず)より供給される水素ガス等をプラズマ発生室101内に供給するガス供給パイプ107が設けられている。

8

れ、石英、アルミナ等で構成されており、更にその外部には熱、光、電気等の励起エネルギー発生装置117、117'が設けられ、ボンベ(図示せず)より、ガス供給パイプ118、118'にて活性化室116内に供給された原料ガスが活性化され前駆体を生成し、成膜室100内に前駆体導入用リング115より導入される。

基体108は基体ホルダー109上に支持され、基体加熱用ヒーター110により加熱される。加熱用ヒーター110は、導線112を介して温度コントローラー113に接続されている。基体ホルダー109はベローズ111を介して配設されており、上、下させることによりシート状プラズマ120との間隔を任意に設定できる。

成膜室100に設けられたガス排気管119は成膜室100内に導入された原料ガスの流れがシート状プラズマ及び基体に対して垂直となるように、基体ホルダー軸に対して平行に複数設けられることが望ましくメイン排気管120に接続されている。

9

10

本発明は、本堆積膜形成装置により限定されるものではない。また、本堆積膜形成装置は他の堆積膜形成装置とゲートバルブ等を介して連結することもできる。

#### 実験 1

第 1 図に示した堆積膜形成装置を用い、以下の如き操作によりシリコン堆積膜を形成した。

まず、 $\phi 50$  mm のコーニング社 7059 ガラス基板 108 を成膜室 100 内の基体ホルダー 109 上に設置し、ガス排気管 119 より排気し、成膜室 100 内の圧力を約  $1 \times 10^{-4}$  Torr とした。次に、基体加熱用ヒーター 110 により加熱し、基体表面温度が  $250^\circ\text{C}$  で安定したところで、 $\text{H}_2$  (水系) ガスを  $40 \text{ sccm}$  でガス供給パイプ 107 よりプラズマ発生室 101 内に導入し、成膜室 100 内の圧力を  $0.1 \text{ m Torr}$  とした。続いて、電磁石であるプラズマ輸送用磁石 106 に電流を流し、高純度アルミ製窓部材 102 付近で  $875 \text{ G}$  の磁力を発生させ、導波管 103 より  $250 \text{ W}$  のマイクロ波電力を窓部材 102 を介し

てプラズマ発生室内に投入した。プラズマ発生室内で発生した水素ガスプラズマは、プラズマ噴出口 104 から引き出され、 $15 \text{ mm}$  の間隔で相対向して平行に設けられた  $200 \text{ G}$  のシート状プラズマ形成用磁石 105 により、ほぼ  $15 \text{ mm}$  の厚さのシート状水素ガスプラズマ 121 を成膜室 100 内に形成した。

次いで、シート状水素ガスプラズマ 121 の基体側境界面 A と基体表面 B との間隔を  $30 \text{ mm}$  に設定し、他方ガス供給パイプ 118 より、 $\text{SiF}_4$  ガスを  $20 \text{ sccm}$  の流量で、赤外線加熱炉により  $1150^\circ\text{C}$  に加熱されている  $\text{Si}$  粒上を通して導入し、前駆体としての  $\text{SiF}_4$  ラジカルを発生させると共に、 $\text{SiF}_4$  ラジカルを前駆体導入用リング 115 より、基体 108 近傍に導入した。この時、成膜室 100 内の圧力は  $0.1 \text{ m Torr}$  を保つように圧力コントローラー (図示せず) で制御した。 $\text{SiF}_4$  ガスを導入してから  $60$  分間の堆積を行った。

上記のような操作手順により、成膜室内の圧

11

力を  $0.1 \text{ m Torr}$ 、 $5 \text{ m Torr}$ 、 $50 \text{ m Torr}$ 、シート状プラズマの境界と基体との間隔を  $3 \text{ mm}$ 、 $5 \text{ mm}$ 、 $10 \text{ mm}$ 、 $20 \text{ mm}$ 、 $30 \text{ mm}$ 、 $40 \text{ mm}$ 、 $50 \text{ mm}$ 、 $60 \text{ mm}$ 、 $70 \text{ mm}$  としてそれぞれの組み合わせによった以外は上記と同一の条件及び操作により堆積を行った。

堆積膜の膜厚を測定して堆積膜の堆積速度を測定した。この結果を第 4 図に示す。

第 4 図において、シート状プラズマの境界面と基体表面との間隔と堆積膜の堆積速度の関係を成膜室内の圧力をパラメーターとして示したものであり、a、b、c はそれぞれ成膜室内の圧力が  $0.1$ 、 $5$ 、 $50 \text{ m Torr}$  である。

曲線 a、b、c いずれの場合においても類似した関係となっており、間隔が  $5 \text{ mm}$  以下もしくは  $50 \text{ mm}$  以上である場合には堆積速度が減少傾向にあるが、 $5 \text{ mm}$  以上  $50 \text{ mm}$  以下の範囲ではほぼ一定の堆積速度を示している。この傾向は前駆体導入孔の位置が上記範囲内である場合には変わらなかった。

12

#### 実験 2

第 1 図に示した堆積膜形成装置を用い、シート状プラズマの境界面と基体表面との間隔を  $5$ 、 $10$ 、 $20$ 、 $30$ 、 $40$ 、 $50$ 、 $60 \text{ mm}$  の各場合において原料ガスの排気をシート状プラズマ及び基体に対して垂直方向に行ったもの、及び間隔を  $30 \text{ mm}$  として排気をシート状プラズマ及び基体に対して平行に行ったものにおいて成膜室内の圧力を  $0.1$ 、 $1$ 、 $10$ 、 $50$ 、 $100 \text{ m Torr}$  の各圧力に変えて堆積を行った。

堆積膜の膜厚を複数ヶ所測定して膜厚分布を調べた。この結果を第 5 図に示す。

第 5 図は成膜室内の圧力と膜厚分布の関係を排気ガスの方向とシート状プラズマの境界面と基体表面との間隔をパラメーターにして示した図である。

まず、成膜室内圧が  $0.1 \text{ m Torr}$  よりも低い領域ではシート状プラズマが不安定となり成膜には不向きであった。次に、シート状プラズマの境界面と基体表面との間隔が  $5 \sim 50 \text{ mm}$  で、原料ガス

13

14

の排気をシート状プラズマ及び基体に対して垂直方向に行った場合の膜厚分布は曲線dのようになり、0.1~50 m Torr ではほぼ良好な膜厚分布を示しているのに対し、50 m Torr を超えた所で急激に膜厚分布状態は悪化する。また、間隔を30 mmとし、原料ガスをシート状プラズマ及び基体に対して平行に排気した場合には、膜厚分布は曲線eのようになり、垂直に排気した場合に比較して明らかに膜厚分布状態は悪化する。更に、間隔を60 mmとし、原料ガスを垂直に排気した場合には膜厚分布は曲線fのようになり極端に悪化した。

上述した成膜条件の他にSiF<sub>4</sub>及びH<sub>2</sub>ガスの種々の流量条件としたものにおいても、堆積速度、膜厚分布とも第4図、第5図に示した関係とはほぼ同様の傾向が得られた。

以上の結果より、シート状水素ガスプラズマの基体側境界面と基体表面との間隔を5乃至50 mm、成膜空間内の圧力を0.1乃至50 m Torr とし、原料ガスの排気方向を水素ガスプラズマ及び

基体に対して垂直とすることが望ましいことがわかった。

本発明では、活性化空間で生成される前駆体は、生産性及び取扱いきさなどの点から、その寿命が0.1秒以上、より好ましくは1秒以上、最適には10秒以上あるものが、所望に従って選択されて使用される。

本発明において、活性化空間で前駆体を生成させるための成膜用の原料ガスとしては、ケイ素とハロゲンを含む化合物、炭素とハロゲンを含む化合物、ゲルマニウムとハロゲンを含む化合物等の1種又は2種以上が挙げられる。

これらの化合物は、それぞれ単独で用いても、また、適宜必要に応じて併用しても差支えない。

ケイ素とハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状シラン化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えばSi<sub>u</sub>Y<sub>v</sub>...(uは1以上の整数、YはF、Cl、Br及びIより選択される少なくとも1種の元素である。)で示される類

15

状ハロゲン化ケイ素、Si<sub>u</sub>Y<sub>v</sub>...(vは3以上の整数、Yは前述の意味を有する。)で示される環状ハロゲン化ケイ素、Si<sub>u</sub>H<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>(u及びYは前述の意味を有する。x+y=2u又は2u+2である。)で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えばSiF<sub>4</sub>、(SiF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(SiF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、(SiF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、Si<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub>、(SiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、SiBr<sub>4</sub>、(SiBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、SiHCl<sub>3</sub>、SiHBr<sub>3</sub>、SiH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

これらのケイ素化合物は、1種用いても2種以上を併用してもよい。

また、炭素とハロゲンを含む化合物としては、例えば、鎖状又は環状炭化水素化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えばC<sub>u</sub>Y<sub>v</sub>...(uは1以上の整数、YはF、Cl、Br及びIより選

17

16

択される少なくとも1種の元素である。)で示される鎖状ハロゲン化炭素、C<sub>u</sub>Y<sub>v</sub>...(vは3以上の整数、Yは前述の意味を有する。)で示される環状ハロゲン化ケイ素、C<sub>u</sub>H<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>(u及びYは前述の意味を有する。x+y=2u又は2u+2である。)で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えばCF<sub>4</sub>、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CCl<sub>4</sub>、(CCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、CBr<sub>4</sub>、(CBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub>、CHI<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

これらの炭素化合物は、1種用いても2種以上を併用してもよい。

また、ゲルマニウムとハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状水素化ゲルマニウム化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えばGe<sub>u</sub>Y<sub>v</sub>...(uは1以上の整数、YはF、

18

C<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>及び1より選択される少なくとも1種の元素である。)で示される鎖状ハロゲン化ゲルマニウム、Ge<sub>v</sub>Y<sub>v</sub>。(vは3以上の整数、Yは前述の意味を有する。)で示される環状ハロゲン化ゲルマニウム、Ge<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Y<sub>z</sub>。(u及びYは前述の意味を有する。x+y=2u又は2u+2である。)で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えばGeF<sub>4</sub>、(GeF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、(GeF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、(GeF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、Ge<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、Ge<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、Ge<sub>4</sub>F<sub>10</sub>、Ge<sub>5</sub>F<sub>12</sub>、Ge<sub>6</sub>F<sub>14</sub>、Ge<sub>7</sub>F<sub>16</sub>、Ge<sub>8</sub>F<sub>18</sub>、Ge<sub>9</sub>F<sub>20</sub>、Ge<sub>10</sub>F<sub>22</sub>、Ge<sub>11</sub>F<sub>24</sub>、Ge<sub>12</sub>F<sub>26</sub>、Ge<sub>13</sub>F<sub>28</sub>、Ge<sub>14</sub>F<sub>30</sub>、Ge<sub>15</sub>F<sub>32</sub>、Ge<sub>16</sub>F<sub>34</sub>、Ge<sub>17</sub>F<sub>36</sub>、Ge<sub>18</sub>F<sub>38</sub>、Ge<sub>19</sub>F<sub>40</sub>、Ge<sub>20</sub>F<sub>42</sub>、Ge<sub>21</sub>F<sub>44</sub>、Ge<sub>22</sub>F<sub>46</sub>、Ge<sub>23</sub>F<sub>48</sub>、Ge<sub>24</sub>F<sub>50</sub>、Ge<sub>25</sub>F<sub>52</sub>、Ge<sub>26</sub>F<sub>54</sub>、Ge<sub>27</sub>F<sub>56</sub>、Ge<sub>28</sub>F<sub>58</sub>、Ge<sub>29</sub>F<sub>60</sub>、Ge<sub>30</sub>F<sub>62</sub>、Ge<sub>31</sub>F<sub>64</sub>、Ge<sub>32</sub>F<sub>66</sub>、Ge<sub>33</sub>F<sub>68</sub>、Ge<sub>34</sub>F<sub>70</sub>、Ge<sub>35</sub>F<sub>72</sub>、Ge<sub>36</sub>F<sub>74</sub>、Ge<sub>37</sub>F<sub>76</sub>、Ge<sub>38</sub>F<sub>78</sub>、Ge<sub>39</sub>F<sub>80</sub>、Ge<sub>40</sub>F<sub>82</sub>、Ge<sub>41</sub>F<sub>84</sub>、Ge<sub>42</sub>F<sub>86</sub>、Ge<sub>43</sub>F<sub>88</sub>、Ge<sub>44</sub>F<sub>90</sub>、Ge<sub>45</sub>F<sub>92</sub>、Ge<sub>46</sub>F<sub>94</sub>、Ge<sub>47</sub>F<sub>96</sub>、Ge<sub>48</sub>F<sub>98</sub>、Ge<sub>49</sub>F<sub>100</sub>、Ge<sub>50</sub>F<sub>102</sub>、Ge<sub>51</sub>F<sub>104</sub>、Ge<sub>52</sub>F<sub>106</sub>、Ge<sub>53</sub>F<sub>108</sub>、Ge<sub>54</sub>F<sub>110</sub>、Ge<sub>55</sub>F<sub>112</sub>、Ge<sub>56</sub>F<sub>114</sub>、Ge<sub>57</sub>F<sub>116</sub>、Ge<sub>58</sub>F<sub>118</sub>、Ge<sub>59</sub>F<sub>120</sub>、Ge<sub>60</sub>F<sub>122</sub>、Ge<sub>61</sub>F<sub>124</sub>、Ge<sub>62</sub>F<sub>126</sub>、Ge<sub>63</sub>F<sub>128</sub>、Ge<sub>64</sub>F<sub>130</sub>、Ge<sub>65</sub>F<sub>132</sub>、Ge<sub>66</sub>F<sub>134</sub>、Ge<sub>67</sub>F<sub>136</sub>、Ge<sub>68</sub>F<sub>138</sub>、Ge<sub>69</sub>F<sub>140</sub>、Ge<sub>70</sub>F<sub>142</sub>、Ge<sub>71</sub>F<sub>144</sub>、Ge<sub>72</sub>F<sub>146</sub>、Ge<sub>73</sub>F<sub>148</sub>、Ge<sub>74</sub>F<sub>150</sub>、Ge<sub>75</sub>F<sub>152</sub>、Ge<sub>76</sub>F<sub>154</sub>、Ge<sub>77</sub>F<sub>156</sub>、Ge<sub>78</sub>F<sub>158</sub>、Ge<sub>79</sub>F<sub>160</sub>、Ge<sub>80</sub>F<sub>162</sub>、Ge<sub>81</sub>F<sub>164</sub>、Ge<sub>82</sub>F<sub>166</sub>、Ge<sub>83</sub>F<sub>168</sub>、Ge<sub>84</sub>F<sub>170</sub>、Ge<sub>85</sub>F<sub>172</sub>、Ge<sub>86</sub>F<sub>174</sub>、Ge<sub>87</sub>F<sub>176</sub>、Ge<sub>88</sub>F<sub>178</sub>、Ge<sub>89</sub>F<sub>180</sub>、Ge<sub>90</sub>F<sub>182</sub>、Ge<sub>91</sub>F<sub>184</sub>、Ge<sub>92</sub>F<sub>186</sub>、Ge<sub>93</sub>F<sub>188</sub>、Ge<sub>94</sub>F<sub>190</sub>、Ge<sub>95</sub>F<sub>192</sub>、Ge<sub>96</sub>F<sub>194</sub>、Ge<sub>97</sub>F<sub>196</sub>、Ge<sub>98</sub>F<sub>198</sub>、Ge<sub>99</sub>F<sub>200</sub>、Ge<sub>100</sub>F<sub>202</sub>、Ge<sub>101</sub>F<sub>204</sub>、Ge<sub>102</sub>F<sub>206</sub>、Ge<sub>103</sub>F<sub>208</sub>、Ge<sub>104</sub>F<sub>210</sub>、Ge<sub>105</sub>F<sub>212</sub>、Ge<sub>106</sub>F<sub>214</sub>、Ge<sub>107</sub>F<sub>216</sub>、Ge<sub>108</sub>F<sub>218</sub>、Ge<sub>109</sub>F<sub>220</sub>、Ge<sub>110</sub>F<sub>222</sub>、Ge<sub>111</sub>F<sub>224</sub>、Ge<sub>112</sub>F<sub>226</sub>、Ge<sub>113</sub>F<sub>228</sub>、Ge<sub>114</sub>F<sub>230</sub>、Ge<sub>115</sub>F<sub>232</sub>、Ge<sub>116</sub>F<sub>234</sub>、Ge<sub>117</sub>F<sub>236</sub>、Ge<sub>118</sub>F<sub>238</sub>、Ge<sub>119</sub>F<sub>240</sub>、Ge<sub>120</sub>F<sub>242</sub>、Ge<sub>121</sub>F<sub>244</sub>、Ge<sub>122</sub>F<sub>246</sub>、Ge<sub>123</sub>F<sub>248</sub>、Ge<sub>124</sub>F<sub>250</sub>、Ge<sub>125</sub>F<sub>252</sub>、Ge<sub>126</sub>F<sub>254</sub>、Ge<sub>127</sub>F<sub>256</sub>、Ge<sub>128</sub>F<sub>258</sub>、Ge<sub>129</sub>F<sub>260</sub>、Ge<sub>130</sub>F<sub>262</sub>、Ge<sub>131</sub>F<sub>264</sub>、Ge<sub>132</sub>F<sub>266</sub>、Ge<sub>133</sub>F<sub>268</sub>、Ge<sub>134</sub>F<sub>270</sub>、Ge<sub>135</sub>F<sub>272</sub>、Ge<sub>136</sub>F<sub>274</sub>、Ge<sub>137</sub>F<sub>276</sub>、Ge<sub>138</sub>F<sub>278</sub>、Ge<sub>139</sub>F<sub>280</sub>、Ge<sub>140</sub>F<sub>282</sub>、Ge<sub>141</sub>F<sub>284</sub>、Ge<sub>142</sub>F<sub>286</sub>、Ge<sub>143</sub>F<sub>288</sub>、Ge<sub>144</sub>F<sub>290</sub>、Ge<sub>145</sub>F<sub>292</sub>、Ge<sub>146</sub>F<sub>294</sub>、Ge<sub>147</sub>F<sub>296</sub>、Ge<sub>148</sub>F<sub>298</sub>、Ge<sub>149</sub>F<sub>300</sub>、Ge<sub>150</sub>F<sub>302</sub>、Ge<sub>151</sub>F<sub>304</sub>、Ge<sub>152</sub>F<sub>306</sub>、Ge<sub>153</sub>F<sub>308</sub>、Ge<sub>154</sub>F<sub>310</sub>、Ge<sub>155</sub>F<sub>312</sub>、Ge<sub>156</sub>F<sub>314</sub>、Ge<sub>157</sub>F<sub>316</sub>、Ge<sub>158</sub>F<sub>318</sub>、Ge<sub>159</sub>F<sub>320</sub>、Ge<sub>160</sub>F<sub>322</sub>、Ge<sub>161</sub>F<sub>324</sub>、Ge<sub>162</sub>F<sub>326</sub>、Ge<sub>163</sub>F<sub>328</sub>、Ge<sub>164</sub>F<sub>330</sub>、Ge<sub>165</sub>F<sub>332</sub>、Ge<sub>166</sub>F<sub>334</sub>、Ge<sub>167</sub>F<sub>336</sub>、Ge<sub>168</sub>F<sub>338</sub>、Ge<sub>169</sub>F<sub>340</sub>、Ge<sub>170</sub>F<sub>342</sub>、Ge<sub>171</sub>F<sub>344</sub>、Ge<sub>172</sub>F<sub>346</sub>、Ge<sub>173</sub>F<sub>348</sub>、Ge<sub>174</sub>F<sub>350</sub>、Ge<sub>175</sub>F<sub>352</sub>、Ge<sub>176</sub>F<sub>354</sub>、Ge<sub>177</sub>F<sub>356</sub>、Ge<sub>178</sub>F<sub>358</sub>、Ge<sub>179</sub>F<sub>360</sub>、Ge<sub>180</sub>F<sub>362</sub>、Ge<sub>181</sub>F<sub>364</sub>、Ge<sub>182</sub>F<sub>366</sub>、Ge<sub>183</sub>F<sub>368</sub>、Ge<sub>184</sub>F<sub>370</sub>、Ge<sub>185</sub>F<sub>372</sub>、Ge<sub>186</sub>F<sub>374</sub>、Ge<sub>187</sub>F<sub>376</sub>、Ge<sub>188</sub>F<sub>378</sub>、Ge<sub>189</sub>F<sub>380</sub>、Ge<sub>190</sub>F<sub>382</sub>、Ge<sub>191</sub>F<sub>384</sub>、Ge<sub>192</sub>F<sub>386</sub>、Ge<sub>193</sub>F<sub>388</sub>、Ge<sub>194</sub>F<sub>390</sub>、Ge<sub>195</sub>F<sub>392</sub>、Ge<sub>196</sub>F<sub>394</sub>、Ge<sub>197</sub>F<sub>396</sub>、Ge<sub>198</sub>F<sub>398</sub>、Ge<sub>199</sub>F<sub>400</sub>、Ge<sub>200</sub>F<sub>402</sub>、Ge<sub>201</sub>F<sub>404</sub>、Ge<sub>202</sub>F<sub>406</sub>、Ge<sub>203</sub>F<sub>408</sub>、Ge<sub>204</sub>F<sub>410</sub>、Ge<sub>205</sub>F<sub>412</sub>、Ge<sub>206</sub>F<sub>414</sub>、Ge<sub>207</sub>F<sub>416</sub>、Ge<sub>208</sub>F<sub>418</sub>、Ge<sub>209</sub>F<sub>420</sub>、Ge<sub>210</sub>F<sub>422</sub>、Ge<sub>211</sub>F<sub>424</sub>、Ge<sub>212</sub>F<sub>426</sub>、Ge<sub>213</sub>F<sub>428</sub>、Ge<sub>214</sub>F<sub>430</sub>、Ge<sub>215</sub>F<sub>432</sub>、Ge<sub>216</sub>F<sub>434</sub>、Ge<sub>217</sub>F<sub>436</sub>、Ge<sub>218</sub>F<sub>438</sub>、Ge<sub>219</sub>F<sub>440</sub>、Ge<sub>220</sub>F<sub>442</sub>、Ge<sub>221</sub>F<sub>444</sub>、Ge<sub>222</sub>F<sub>446</sub>、Ge<sub>223</sub>F<sub>448</sub>、Ge<sub>224</sub>F<sub>450</sub>、Ge<sub>225</sub>F<sub>452</sub>、Ge<sub>226</sub>F<sub>454</sub>、Ge<sub>227</sub>F<sub>456</sub>、Ge<sub>228</sub>F<sub>458</sub>、Ge<sub>229</sub>F<sub>460</sub>、Ge<sub>230</sub>F<sub>462</sub>、Ge<sub>231</sub>F<sub>464</sub>、Ge<sub>232</sub>F<sub>466</sub>、Ge<sub>233</sub>F<sub>468</sub>、Ge<sub>234</sub>F<sub>470</sub>、Ge<sub>235</sub>F<sub>472</sub>、Ge<sub>236</sub>F<sub>474</sub>、Ge<sub>237</sub>F<sub>476</sub>、Ge<sub>238</sub>F<sub>478</sub>、Ge<sub>239</sub>F<sub>480</sub>、Ge<sub>240</sub>F<sub>482</sub>、Ge<sub>241</sub>F<sub>484</sub>、Ge<sub>242</sub>F<sub>486</sub>、Ge<sub>243</sub>F<sub>488</sub>、Ge<sub>244</sub>F<sub>490</sub>、Ge<sub>245</sub>F<sub>492</sub>、Ge<sub>246</sub>F<sub>494</sub>、Ge<sub>247</sub>F<sub>496</sub>、Ge<sub>248</sub>F<sub>498</sub>、Ge<sub>249</sub>F<sub>500</sub>、Ge<sub>250</sub>F<sub>502</sub>、Ge<sub>251</sub>F<sub>504</sub>、Ge<sub>252</sub>F<sub>506</sub>、Ge<sub>253</sub>F<sub>508</sub>、Ge<sub>254</sub>F<sub>510</sub>、Ge<sub>255</sub>F<sub>512</sub>、Ge<sub>256</sub>F<sub>514</sub>、Ge<sub>257</sub>F<sub>516</sub>、Ge<sub>258</sub>F<sub>518</sub>、Ge<sub>259</sub>F<sub>520</sub>、Ge<sub>260</sub>F<sub>522</sub>、Ge<sub>261</sub>F<sub>524</sub>、Ge<sub>262</sub>F<sub>526</sub>、Ge<sub>263</sub>F<sub>528</sub>、Ge<sub>264</sub>F<sub>530</sub>、Ge<sub>265</sub>F<sub>532</sub>、Ge<sub>266</sub>F<sub>534</sub>、Ge<sub>267</sub>F<sub>536</sub>、Ge<sub>268</sub>F<sub>538</sub>、Ge<sub>269</sub>F<sub>540</sub>、Ge<sub>270</sub>F<sub>542</sub>、Ge<sub>271</sub>F<sub>544</sub>、Ge<sub>272</sub>F<sub>546</sub>、Ge<sub>273</sub>F<sub>548</sub>、Ge<sub>274</sub>F<sub>550</sub>、Ge<sub>275</sub>F<sub>552</sub>、Ge<sub>276</sub>F<sub>554</sub>、Ge<sub>277</sub>F<sub>556</sub>、Ge<sub>278</sub>F<sub>558</sub>、Ge<sub>279</sub>F<sub>560</sub>、Ge<sub>280</sub>F<sub>562</sub>、Ge<sub>281</sub>F<sub>564</sub>、Ge<sub>282</sub>F<sub>566</sub>、Ge<sub>283</sub>F<sub>568</sub>、Ge<sub>284</sub>F<sub>570</sub>、Ge<sub>285</sub>F<sub>572</sub>、Ge<sub>286</sub>F<sub>574</sub>、Ge<sub>287</sub>F<sub>576</sub>、Ge<sub>288</sub>F<sub>578</sub>、Ge<sub>289</sub>F<sub>580</sub>、Ge<sub>290</sub>F<sub>582</sub>、Ge<sub>291</sub>F<sub>584</sub>、Ge<sub>292</sub>F<sub>586</sub>、Ge<sub>293</sub>F<sub>588</sub>、Ge<sub>294</sub>F<sub>590</sub>、Ge<sub>295</sub>F<sub>592</sub>、Ge<sub>296</sub>F<sub>594</sub>、Ge<sub>297</sub>F<sub>596</sub>、Ge<sub>298</sub>F<sub>598</sub>、Ge<sub>299</sub>F<sub>600</sub>、Ge<sub>300</sub>F<sub>602</sub>、Ge<sub>301</sub>F<sub>604</sub>、Ge<sub>302</sub>F<sub>606</sub>、Ge<sub>303</sub>F<sub>608</sub>、Ge<sub>304</sub>F<sub>610</sub>、Ge<sub>305</sub>F<sub>612</sub>、Ge<sub>306</sub>F<sub>614</sub>、Ge<sub>307</sub>F<sub>616</sub>、Ge<sub>308</sub>F<sub>618</sub>、Ge<sub>309</sub>F<sub>620</sub>、Ge<sub>310</sub>F<sub>622</sub>、Ge<sub>311</sub>F<sub>624</sub>、Ge<sub>312</sub>F<sub>626</sub>、Ge<sub>313</sub>F<sub>628</sub>、Ge<sub>314</sub>F<sub>630</sub>、Ge<sub>315</sub>F<sub>632</sub>、Ge<sub>316</sub>F<sub>634</sub>、Ge<sub>317</sub>F<sub>636</sub>、Ge<sub>318</sub>F<sub>638</sub>、Ge<sub>319</sub>F<sub>640</sub>、Ge<sub>320</sub>F<sub>642</sub>、Ge<sub>321</sub>F<sub>644</sub>、Ge<sub>322</sub>F<sub>646</sub>、Ge<sub>323</sub>F<sub>648</sub>、Ge<sub>324</sub>F<sub>650</sub>、Ge<sub>325</sub>F<sub>652</sub>、Ge<sub>326</sub>F<sub>654</sub>、Ge<sub>327</sub>F<sub>656</sub>、Ge<sub>328</sub>F<sub>658</sub>、Ge<sub>329</sub>F<sub>660</sub>、Ge<sub>330</sub>F<sub>662</sub>、Ge<sub>331</sub>F<sub>664</sub>、Ge<sub>332</sub>F<sub>666</sub>、Ge<sub>333</sub>F<sub>668</sub>、Ge<sub>334</sub>F<sub>670</sub>、Ge<sub>335</sub>F<sub>672</sub>、Ge<sub>336</sub>F<sub>674</sub>、Ge<sub>337</sub>F<sub>676</sub>、Ge<sub>338</sub>F<sub>678</sub>、Ge<sub>339</sub>F<sub>680</sub>、Ge<sub>340</sub>F<sub>682</sub>、Ge<sub>341</sub>F<sub>684</sub>、Ge<sub>342</sub>F<sub>686</sub>、Ge<sub>343</sub>F<sub>688</sub>、Ge<sub>344</sub>F<sub>690</sub>、Ge<sub>345</sub>F<sub>692</sub>、Ge<sub>346</sub>F<sub>694</sub>、Ge<sub>347</sub>F<sub>696</sub>、Ge<sub>348</sub>F<sub>698</sub>、Ge<sub>349</sub>F<sub>700</sub>、Ge<sub>350</sub>F<sub>702</sub>、Ge<sub>351</sub>F<sub>704</sub>、Ge<sub>352</sub>F<sub>706</sub>、Ge<sub>353</sub>F<sub>708</sub>、Ge<sub>354</sub>F<sub>710</sub>、Ge<sub>355</sub>F<sub>712</sub>、Ge<sub>356</sub>F<sub>714</sub>、Ge<sub>357</sub>F<sub>716</sub>、Ge<sub>358</sub>F<sub>718</sub>、Ge<sub>359</sub>F<sub>720</sub>、Ge<sub>360</sub>F<sub>722</sub>、Ge<sub>361</sub>F<sub>724</sub>、Ge<sub>362</sub>F<sub>726</sub>、Ge<sub>363</sub>F<sub>728</sub>、Ge<sub>364</sub>F<sub>730</sub>、Ge<sub>365</sub>F<sub>732</sub>、Ge<sub>366</sub>F<sub>734</sub>、Ge<sub>367</sub>F<sub>736</sub>、Ge<sub>368</sub>F<sub>738</sub>、Ge<sub>369</sub>F<sub>740</sub>、Ge<sub>370</sub>F<sub>742</sub>、Ge<sub>371</sub>F<sub>744</sub>、Ge<sub>372</sub>F<sub>746</sub>、Ge<sub>373</sub>F<sub>748</sub>、Ge<sub>374</sub>F<sub>750</sub>、Ge<sub>375</sub>F<sub>752</sub>、Ge<sub>376</sub>F<sub>754</sub>、Ge<sub>377</sub>F<sub>756</sub>、Ge<sub>378</sub>F<sub>758</sub>、Ge<sub>379</sub>F<sub>760</sub>、Ge<sub>380</sub>F<sub>762</sub>、Ge<sub>381</sub>F<sub>764</sub>、Ge<sub>382</sub>F<sub>766</sub>、Ge<sub>383</sub>F<sub>768</sub>、Ge<sub>384</sub>F<sub>770</sub>、Ge<sub>385</sub>F<sub>772</sub>、Ge<sub>386</sub>F<sub>774</sub>、Ge<sub>387</sub>F<sub>776</sub>、Ge<sub>388</sub>F<sub>778</sub>、Ge<sub>389</sub>F<sub>780</sub>、Ge<sub>390</sub>F<sub>782</sub>、Ge<sub>391</sub>F<sub>784</sub>、Ge<sub>392</sub>F<sub>786</sub>、Ge<sub>393</sub>F<sub>788</sub>、Ge<sub>394</sub>F<sub>790</sub>、Ge<sub>395</sub>F<sub>792</sub>、Ge<sub>396</sub>F<sub>794</sub>、Ge<sub>397</sub>F<sub>796</sub>、Ge<sub>398</sub>F<sub>798</sub>、Ge<sub>399</sub>F<sub>800</sub>、Ge<sub>400</sub>F<sub>802</sub>、Ge<sub>401</sub>F<sub>804</sub>、Ge<sub>402</sub>F<sub>806</sub>、Ge<sub>403</sub>F<sub>808</sub>、Ge<sub>404</sub>F<sub>810</sub>、Ge<sub>405</sub>F<sub>812</sub>、Ge<sub>406</sub>F<sub>814</sub>、Ge<sub>407</sub>F<sub>816</sub>、Ge<sub>408</sub>F<sub>818</sub>、Ge<sub>409</sub>F<sub>820</sub>、Ge<sub>410</sub>F<sub>822</sub>、Ge<sub>411</sub>F<sub>824</sub>、Ge<sub>412</sub>F<sub>826</sub>、Ge<sub>413</sub>F<sub>828</sub>、Ge<sub>414</sub>F<sub>830</sub>、Ge<sub>415</sub>F<sub>832</sub>、Ge<sub>416</sub>F<sub>834</sub>、Ge<sub>417</sub>F<sub>836</sub>、Ge<sub>418</sub>F<sub>838</sub>、Ge<sub>419</sub>F<sub>840</sub>、Ge<sub>420</sub>F<sub>842</sub>、Ge<sub>421</sub>F<sub>844</sub>、Ge<sub>422</sub>F<sub>846</sub>、Ge<sub>423</sub>F<sub>848</sub>、Ge<sub>424</sub>F<sub>850</sub>、Ge<sub>425</sub>F<sub>852</sub>、Ge<sub>426</sub>F<sub>854</sub>、Ge<sub>427</sub>F<sub>856</sub>、Ge<sub>428</sub>F<sub>858</sub>、Ge<sub>429</sub>F<sub>860</sub>、Ge<sub>430</sub>F<sub>862</sub>、Ge<sub>431</sub>F<sub>864</sub>、Ge<sub>432</sub>F<sub>866</sub>、Ge<sub>433</sub>F<sub>868</sub>、Ge<sub>434</sub>F<sub>870</sub>、Ge<sub>435</sub>F<sub>872</sub>、Ge<sub>436</sub>F<sub>874</sub>、Ge<sub>437</sub>F<sub>876</sub>、Ge<sub>438</sub>F<sub>878</sub>、Ge<sub>439</sub>F<sub>880</sub>、Ge<sub>440</sub>F<sub>882</sub>、Ge<sub>441</sub>F<sub>884</sub>、Ge<sub>442</sub>F<sub>886</sub>、Ge<sub>443</sub>F<sub>888</sub>、Ge<sub>444</sub>F<sub>890</sub>、Ge<sub>445</sub>F<sub>892</sub>、Ge<sub>446</sub>F<sub>894</sub>、Ge<sub>447</sub>F<sub>896</sub>、Ge<sub>448</sub>F<sub>898</sub>、Ge<sub>449</sub>F<sub>900</sub>、Ge<sub>450</sub>F<sub>902</sub>、Ge<sub>451</sub>F<sub>904</sub>、Ge<sub>452</sub>F<sub>906</sub>、Ge<sub>453</sub>F<sub>908</sub>、Ge<sub>454</sub>F<sub>910</sub>、Ge<sub>455</sub>F<sub>912</sub>、Ge<sub>456</sub>F<sub>914</sub>、Ge<sub>457</sub>F<sub>916</sub>、Ge<sub>458</sub>F<sub>918</sub>、Ge<sub>459</sub>F<sub>920</sub>、Ge<sub>460</sub>F<sub>922</sub>、Ge<sub>461</sub>F<sub>924</sub>、Ge<sub>462</sub>F<sub>926</sub>、Ge<sub>463</sub>F<sub>928</sub>、Ge<sub>464</sub>F<sub>930</sub>、Ge<sub>465</sub>F<sub>932</sub>、Ge<sub>466</sub>F<sub>934</sub>、Ge<sub>467</sub>F<sub>936</sub>、Ge<sub>468</sub>F<sub>938</sub>、Ge<sub>469</sub>F<sub>940</sub>、Ge<sub>470</sub>F<sub>942</sub>、Ge<sub>471</sub>F<sub>944</sub>、Ge<sub>472</sub>F<sub>946</sub>、Ge<sub>473</sub>F<sub>948</sub>、Ge<sub>474</sub>F<sub>950</sub>、Ge<sub>475</sub>F<sub>952</sub>、Ge<sub>476</sub>F<sub>954</sub>、Ge<sub>477</sub>F<sub>956</sub>、Ge<sub>478</sub>F<sub>958</sub>、Ge<sub>479</sub>F<sub>960</sub>、Ge<sub>480</sub>F<sub>962</sub>、Ge<sub>481</sub>F<sub>964</sub>、Ge<sub>482</sub>F<sub>966</sub>、Ge<sub>483</sub>F<sub>968</sub>、Ge<sub>484</sub>F<sub>970</sub>、Ge<sub>485</sub>F<sub>972</sub>、Ge<sub>486</sub>F<sub>974</sub>、Ge<sub>487</sub>F<sub>976</sub>、Ge<sub>488</sub>F<sub>978</sub>、Ge<sub>489</sub>F<sub>980</sub>、Ge<sub>490</sub>F<sub>982</sub>、Ge<sub>491</sub>F<sub>984</sub>、Ge<sub>492</sub>F<sub>986</sub>、Ge<sub>493</sub>F<sub>988</sub>、Ge<sub>494</sub>F<sub>990</sub>、Ge<sub>495</sub>F<sub>992</sub>、Ge<sub>496</sub>F<sub>994</sub>、Ge<sub>497</sub>F<sub>996</sub>、Ge<sub>498</sub>F<sub>998</sub>、Ge<sub>499</sub>F<sub>1000</sub>、Ge<sub>500</sub>F<sub>1002</sub>、Ge<sub>501</sub>F<sub>1004</sub>、Ge<sub>502</sub>F<sub>1006</sub>、Ge<sub>503</sub>F<sub>1008</sub>、Ge<sub>504</sub>F<sub>1010</sub>、Ge<sub>505</sub>F<sub>1012</sub>、Ge<sub>506</sub>F<sub>1014</sub>、Ge<sub>507</sub>F<sub>1016</sub>、Ge<sub>508</sub>F<sub>1018</sub>、Ge<sub>509</sub>F<sub>1020</sub>、Ge<sub>510</sub>F<sub>1022</sub>、Ge<sub>511</sub>F<sub>1024</sub>、Ge<sub>512</sub>F<sub>1026</sub>、Ge<sub>513</sub>F<sub>1028</sub>、Ge<sub>514</sub>F<sub>1030</sub>、Ge<sub>515</sub>F<sub>1032</sub>、Ge<sub>516</sub>F<sub>1034</sub>、Ge<sub>517</sub>F<sub>1036</sub>、Ge<sub>518</sub>F<sub>1038</sub>、Ge<sub>519</sub>F<sub>1040</sub>、Ge<sub>520</sub>F<sub>1042</sub>、Ge<sub>521</sub>F<sub>1044</sub>、Ge<sub>522</sub>F<sub>1046</sub>、Ge<sub>523</sub>F<sub>1048</sub>、Ge<sub>524</sub>F<sub>1050</sub>、Ge<sub>525</sub>F<sub>1052</sub>、Ge<sub>526</sub>F<sub>1054</sub>、Ge<sub>527</sub>F<sub>1056</sub>、Ge<sub>528</sub>F<sub>1058</sub>、Ge<sub>529</sub>F<sub>1060</sub>、Ge<sub>530</sub>F<sub>1062</sub>、Ge<sub>531</sub>F<sub>1064</sub>、Ge<sub>532</sub>F<sub>1066</sub>、Ge<sub>533</sub>F<sub>1068</sub>、Ge<sub>534</sub>F<sub>1070</sub>、Ge<sub>535</sub>F<sub>1072</sub>、Ge<sub>536</sub>F<sub>1074</sub>、Ge<sub>537</sub>F<sub>1076</sub>、Ge<sub>538</sub>F<sub>1078</sub>、Ge<sub>539</sub>F<sub>1080</sub>、Ge<sub>540</sub>F<sub>1082</sub>、Ge<sub>541</sub>F<sub>1084</sub>、Ge<sub>542</sub>F<sub>1086</sub>、Ge<sub>543</sub>F<sub>1088</sub>、Ge<sub>544</sub>F<sub>1090</sub>、Ge<sub>545</sub>F<sub>1092</sub>、Ge<sub>546</sub>F<sub>1094</sub>、Ge<sub>547</sub>F<sub>1096</sub>、Ge<sub>548</sub>F<sub>1098</sub>、Ge<sub>549</sub>F<sub>1100</sub>、Ge<sub>550</sub>F<sub>1102</sub>、Ge<sub>551</sub>F<sub>1104</sub>、Ge<sub>552</sub>F<sub>1106</sub>、Ge<sub>553</sub>F<sub>1108</sub>、Ge<sub>554</sub>F<sub>1110</sub>、Ge<sub>555</sub>F<sub>1112</sub>、Ge<sub>556</sub>F<sub>1114</sub>、Ge<sub>557</sub>F<sub>1116</sub>、Ge<sub>558</sub>F<sub>1118</sub>、Ge<sub>559</sub>F<sub>1120</sub>、Ge<sub>560</sub>F<sub>1122</sub>、Ge<sub>561</sub>F<sub>1124</sub>、Ge<sub>562</sub>F<sub>1126</sub>、Ge<sub>563</sub>F<sub>1128</sub>、Ge<sub>564</sub>F<sub>1130</sub>、Ge<sub>565</sub>F<sub>1132</sub>、Ge<sub>566</sub>F<sub>1134</sub>、Ge<sub>567</sub>F<sub>1136</sub>、Ge<sub>568</sub>F<sub>1138</sub>、Ge<sub>569</sub>F<sub>1140</sub>、Ge<sub>570</sub>F<sub>1142</sub>、Ge<sub>571</sub>F<sub>1144</sub>、Ge<sub>572</sub>F<sub>1146</sub>、Ge<sub>573</sub>F<sub>1148</sub>、Ge<sub>574</sub>F<sub>1150</sub>、Ge<sub>575</sub>F<sub>1152</sub>、Ge<sub>576</sub>F<sub>1154</sub>、Ge<sub>577</sub>F<sub>1156</sub>、Ge<sub>578</sub>F<sub>1158</sub>、Ge<sub>579</sub>F<sub>1160</sub>、Ge<sub>580</sub>F<sub>1162</sub>、Ge<sub>581</sub>F<sub>1164</sub>、Ge<sub>582</sub>F<sub>1166</sub>、Ge<sub>583</sub>F<sub>1168</sub>、Ge<sub>584</sub>F<sub>1170</sub>、Ge<sub>585</sub>F<sub>1172</sub>、Ge<sub>586</sub>F<sub>1174</sub>、Ge<sub>587</sub>F<sub>1176</sub>、Ge<sub>588</sub>F<sub>1178</sub>、Ge<sub>589</sub>F<sub>1180</sub>、Ge<sub>590</sub>F<sub>1182</sub>、Ge<sub>591</sub>F<sub>1184</sub>、Ge<sub>592</sub>F<sub>1186</sub>、Ge<sub>593</sub>F<sub>1188</sub>、Ge<sub>594</sub>F<sub>1190</sub>、Ge<sub>595</sub>F<sub>1192</sub>、Ge<sub>596</sub>F<sub>1194</sub>、Ge<sub>597</sub>F<sub>1196</sub>、Ge<sub>598</sub>F<sub>1198</sub>、Ge<sub>599</sub>F<sub>1200</sub>、Ge<sub>600</sub>F<sub>1202</sub>、Ge<sub>601</sub>F<sub>1204</sub>、Ge<sub>602</sub>F<sub>1206</sub>、Ge<sub>603</sub>F<sub>1208</sub>、Ge<sub>604</sub>F<sub>1210</sub>、Ge<sub>605</sub>F<sub>1212</sub>、Ge<sub>606</sub>F<sub>1214</sub>、Ge<sub>607</sub>F<sub>1</sub>



とした。続いて、電磁石であるプラズマ輸送用磁石106に電流を流し、高純度アルミナ製窓部材102付近で875 Gの磁力を発生させ、導波管103より300 Wのマイクロ波電力を窓部材102を介してプラズマ発生室内に投入した。プラズマ発生室内で該ECR条件にて発生した水素ガスプラズマは、プラズマ噴出口104から引き出され、15 mmの間隔で相対向して平行に設けられた200 Gのシート状プラズマ形成用磁石105により、ほぼ15 mmの厚さのシート状水素ガスプラズマ121を成膜室100内に形成した。

次いで、シート状水素ガスプラズマ121の基体側境界面①と基体表面②との間隔を30 mmに設定し、他方ガスポンプ（図示せず）より $\text{Si}_2\text{F}_6$ ガスを5 sccmでガス供給パイプ118より、赤外線加熱炉117により700℃に加熱されている石英製反応管116内に導入し、前駆体としての $\text{SiF}_4$ ラジカルを発生させると共に、 $\text{SiF}_4$ ラジカルを前駆体導入用リング115より、基体

23

作製されたTFTの実効キャリア移動度を測定したところ $15 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上と良好であった。

#### 実施例2

第1図に示した堆積膜形成装置を用い、シリコン堆積膜を形成した。

この場合、コーニング社7059ガラス基板のかわりに、(100)の面方位を有する $\phi 2$ インチ $\text{Si}$ ウエハーを用い、基体表面温度を300℃とし、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ ガスの流量を2.5 sccmとし、①、②間の間隔を20 mmとした以外は実施例1と同一の条件、操作にて堆積膜を形成した。

$\text{Si}_2\text{F}_6$ ガスを導入してから60分間の堆積で0.8  $\mu\text{m}$ のシリコン堆積膜を得た。

このシリコン堆積膜の電子線回折(RHEED)パターンを評価したところ、(100)配向を示し、かつストリーク状となっており、表面性も良いエピタキシャル $\text{Si}$ 膜が形成されていることが確認された。また、SIMSにて界面近傍のC、O、Fの深さ方向プロファイルの評価した所、約200 Åの範囲内でわずかな各元素の増加がある

25

108近傍に導入した。この時、成膜室100内の圧力は0.5 m Torrを保つように圧力コントローラ（図示せず）にて制御した。

$\text{Si}_2\text{F}_6$ ガスを導入してから60分間の堆積で1.1  $\mu\text{m}$ のシリコン堆積膜を得た。膜厚分布は $\phi 50 \text{ mm}$ の全面内において5.5%以内であった。

このシリコン堆積膜の電子線回折(RHEED)パターンを評価したところ、(110)配向を示すスポット状で強い配向を示した。

この堆積膜を素材として半導体層201が形成された第2図に示すTFT（薄膜トランジスタ）を作製した。この際 $n^+$ 層202及び絶縁膜203は常法であるRFプラズマCVD法により形成した。

第2図において、ガラス基板200上には、半導体層201（第1層、厚さ4500 Å）、リンを高濃度にドーピングした $n^+$ 層202（第2層、厚さ600 Å）、絶縁層203（第3層、厚さ2000 Å）、及びA<sub>2</sub>のゲート電極204、ソース及びドレイン電極205、205'が形成されている。

24

のみで、良好な界面が形成されていることが確認された。

#### 実施例3

第1図に示した堆積膜形成装置を用い、シリコン堆積膜を形成した。

この場合、(100) $\text{Si}$ ウエハーのかわりに、(110) $\text{Si}$ ウエハーを用いた以外は実施例2と同一の条件、操作にて堆積膜を形成した。

$\text{Si}_2\text{F}_6$ ガスを導入してから60分間の堆積で0.8  $\mu\text{m}$ のシリコン堆積膜を得た。

このシリコン堆積膜の電子線回折(RHEED)パターンを評価したところ、実施例2の(100) $\text{Si}$ ウエハーを用いた時とほぼ同じ $\text{Si}$ エピタキシャル膜が形成されることが確認された。

#### 実施例4

第1図に示した堆積膜形成装置を用い、シリコン堆積膜を形成した。

この場合、 $\text{H}_2$ ガスを50 sccmのかわりに、 $\text{H}_2$ ガス15 sccm、Arガス30 sccmをガス供給パイプ107よりプラズマ発生室101内に導入し、

26

成膜室100内の圧力を20mTorrとして、シート状H<sub>2</sub>/Arガスプラズマを形成し、また、石英製反応管116内にはSi粒を充填し、赤外線加熱炉117により1150℃に加熱し、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガスのかわりにSiF<sub>4</sub>ガスを30sccmで導入した以外は実施例1と同一の条件、操作で堆積膜を形成した。

SiF<sub>4</sub>ガスを導入してから60分間の堆積で2.5μmのシリコン堆積膜を得た。膜厚分布はφ50mmの全面内において6%以内であった。

このシリコン堆積膜の電子線回折(RHEED)パターンを評価したところ、ハローであり非晶質であることが判明した。

この堆積膜を素材として半導体層201が形成された第2図に示すTFTを作製した。この際n<sup>+</sup>層202及び絶縁膜203は常法であるRFプラズマCVD法により形成した。

このようにして作製されたTFTの実効キャリア移動度を測定したところ0.65cm<sup>2</sup>/V・secであった。

27

ている。

第1層301は、実施例3において、H<sub>2</sub>/ArガスにB<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>ガスにて1500ppmに希釈されている。)ガスを7sccm加えた以外は実施例4と同一の条件、操作で形成し、又第3層303はH<sub>2</sub>/ArガスにPH<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>ガスにて1000ppmに希釈されている。)ガスを6sccm加えた以外は実施例4と同一の条件、操作で形成した。

このようにして形成された太陽電池はAM-1(100mW/cm<sup>2</sup>)光照射下で光電変換効率が9%以上であった。

#### 実施例6

励起エネルギー発生装置117'を赤外線加熱にかえてマイクロ波発生装置とした第1図に示した堆積膜形成装置を用い、シリコン・カーボン堆積膜を形成した。

実施例1において、H<sub>2</sub>ガス流量を50sccmから30sccmに変え、成膜室100内の圧力を2mTorrとし、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガス流量を15sccmとし、更に、励起エネルギー発生装置117'であ

#### 実施例5

第1図に示した堆積膜形成装置を用い、シリコン・ゲルマニウム堆積膜を形成した。

この場合、更に石英製反応管116'内にはGe粒を充填し、赤外線加熱炉117'により450℃に加熱し、GeF<sub>4</sub>ガスを0.5sccmで導入した以外は実施例1の条件、操作で堆積膜を形成した。

原料ガスを導入してから60分間の堆積で2.8μmのシリコン・ゲルマニウム堆積膜を得た。膜厚分布はφ50mmの全面内において6%以内であった。

この堆積膜を素材として、半導体層302が形成された第3図に示す太陽電池を作製した。

第3図において、太陽電池は、透明電極を蒸着したガラス基板300、第1層301(p型非晶質シリコン、厚さ400Å)、第2層302(i型非晶質シリコン・ゲルマニウム、厚さ0.6μm)、第3層303(n型非晶質シリコン、厚さ400Å)、そしてA<sub>2</sub>電極304から構成され

28

るマイクロ波発生装置の活性化室116'内にマイクロ波電力を150W投入し、ガスボンベ(図示せず)より、ガス供給パイプ118'を通してCH<sub>3</sub>Fガスを10sccm導入してマイクロ波プラズマを生成させ、発生したハロゲン化炭化水素の前駆体を導入した以外は実施例1と同一の条件、操作で堆積膜を形成した。

原料ガスを導入してから60分間の堆積で0.7μmのシリコン・カーボン堆積膜を得た。膜厚分布はφ50mmの全面内において5%以内であった。

光学的バンドギャップを測定したところ2.1eVであった。また、得られた堆積膜にA<sub>1</sub>のくし型電極(ギャップ巾250μm)を蒸着し、AM-1(100mW/cm<sup>2</sup>)光照射下での明導電率(σ<sub>p</sub>)を測定したところ、2×10<sup>-4</sup>S・cm<sup>-1</sup>であった。

#### 実施例7

第1図に示した堆積膜形成装置を用い、カーボン堆積膜を形成した。

この場合、実施例6における、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガス

29

30

の導入を止め、 $H_2$  ガス流量を  $100\text{ sccm}$  とし、成膜室  $100$  内の圧力を  $1\text{ mTorr}$  とし、また、 $CH_3F$  ガス流量を  $10\text{ sccm}$  から  $5\text{ sccm}$  に変えた以外は実施例 6 と同一の条件、操作にて堆積膜を形成した。

$CH_3F$  ガスの導入を開始してから、60 分間の堆積で  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  のカーボン堆積膜を得た。膜厚分布は  $\phi 50\text{ mm}$  の全面内において  $5\%$  以内であった。

モース硬度を測定したところ、9 以上であり硬質のカーボン膜であることがわかった。

また、ラマン散乱スペクトルにより構造解析を行ったところ、 $1530\text{ cm}^{-1}$  付近のアモルファス構造を示すピークに比較して、 $1340\text{ cm}^{-1}$  付近及び  $1590\text{ cm}^{-1}$  付近のダイヤモンド又はグラファイト構造を示すピークが強く現れていることが確認された。

#### (発明の効果の概要)

本発明の堆積膜形成方法によれば、堆積膜の形成時に基体表面がプラズマに直接さらされること

がなく、堆積膜は荷電粒子等によるプラズマダメージを受けることは実質的に無い。従って、堆積膜の膜質向上が図れ、又所望の特性を有する非晶質乃至は結晶質の更にはエピタキシャル膜の形成も容易に行われる。また、積層型デバイスを形成する際には、界面がプラズマダメージを受けることなく形成されるので界面特性の改善、向上がなされる。

また、本発明の堆積膜形成方法によれば、基体近傍に水素ガスプラズマを局在化できるため、高濃度の水素ラジカルを大面積に亘り、均一に供給出来、シート状プラズマと基体との間隔及び前駆体の導入位置、成膜室内圧力等を適宜選択することにより膜質の制御、均一性が容易に、安定して再現性良く行われる。また、堆積膜形成用の原料となる前駆体が導入された近傍にのみ堆積膜が形成されるので、原料ガスの利用効率が向上し、基体上の任意の場所への選択的堆積が可能となり、更に、シート状プラズマ発生用のマイクロ波導入窓への堆積膜の形成が行わないため、安定してシ

31

ート状プラズマを維持出来る。

更に、導入する  $Si$ 、 $C$ 、 $C$  のうち少なくとも一種の元素のハロゲン化物、もしくはハロゲン化水素化物より生成される前駆体を通宜選択することにより種々の組成を有する、高品質の堆積膜が容易に安心して、再現性良く得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の堆積膜形成方法を実施するのに好適な堆積膜形成装置の模式的概略図、第2図は、本発明の堆積膜形成方法を用いて作製された TFT の概略構成図、第3図は本発明の堆積膜形成方法を用いて作製された太陽電池の概略構成図、第4図は、本発明に先立ちシート状プラズマの境界面と基体表面との間隔に対して、形成される堆積膜の堆積速度の関係を示した図、第5図は、本発明に先立ち成膜室の内圧に対して、得られた堆積膜の面内の膜厚分布の関係を示した図である。

図において、

100…成膜室、101…プラズマ発生室、

32

102…窓部材、103…導波管、

104…プラズマ噴出口、

105…シート状プラズマ形成用磁石、

106…プラズマ輸送用磁石、

107、118、118'…ガス供給パイプ、

108…基体、109…基体ホルダー、

110…基体加熱用ヒーター、111…ベローズ、

112…導線、113…温度コントローラー、

114…真空計、115…前駆体導入用リング、

116、116'…活性化室、

117、117'…動起エネルギー発生装置、

119…ガス排気管、120…メイン排気管、

121…シート状プラズマ、200…ガラス基板、

201…半導体層、202… $n^+$ 層、

203…絶縁層、204…ゲート電極、

205、205'…ソース及びドレイン電極、

300…ガラス基板、

301… $p$ 型非晶質シリコン、

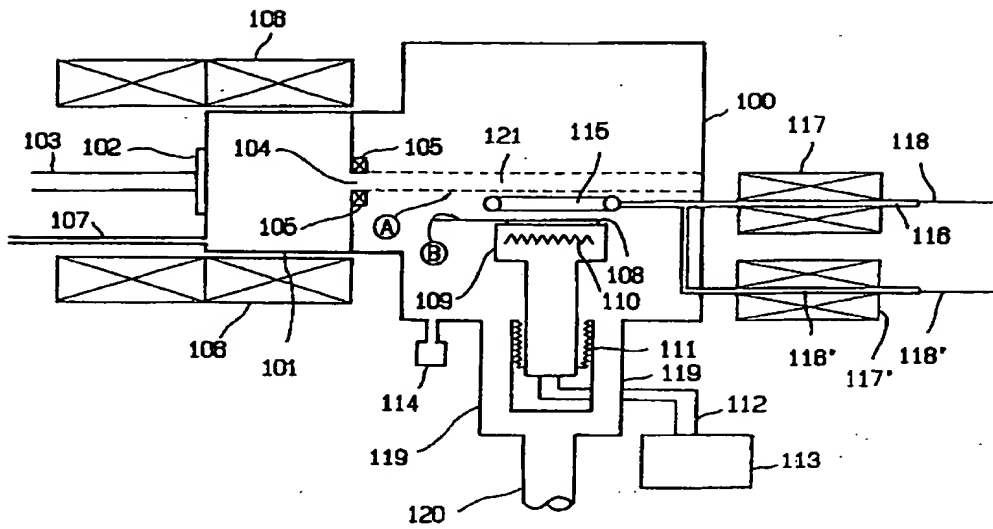
302… $i$ 型非晶質シリコン・ゲルマニウム、

303… $n$ 型非晶質シリコン、304… $A\#$ 電極。

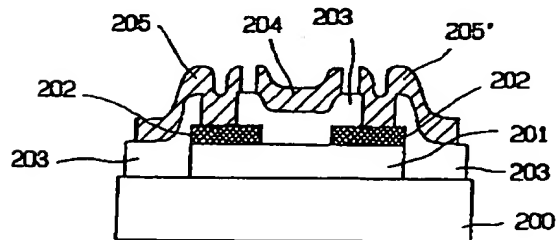
33

34

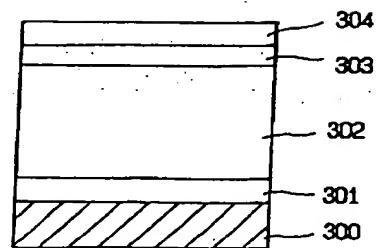
第 1 図



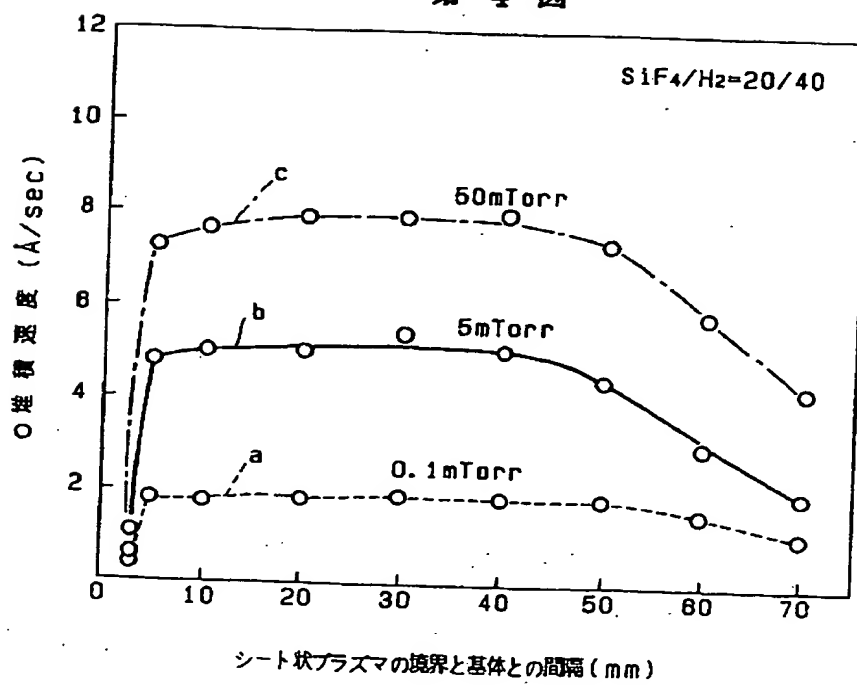
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

